

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Могилевский государственный университет продовольствия»
Кафедра химии

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Методические указания и контрольные задания
для студентов технологических специальностей заочной формы обучения
Часть 2

Могилев 2011

УДК 544
ББК 24.5 + 24.6

Рассмотрено и рекомендовано к изданию
на заседании кафедры химии
Протокол № 13 от 30 марта 2011 г.

Составители:

Поляченко О.Г.,

Дудкина Е.Н.,

Поляченко Л.Д.

Рецензент

кандидат химических наук, доцент кафедры химии

УО «МГУ им. А.А. Кулешова»

А.В. Клебанов

В пособии представлены контрольные задания по курсу физической и коллоидной химии для студентов технологических специальностей заочной формы обучения. Часть 2 включает в себя задания по разделам: кинетика химических реакций; поверхностные явления и адсорбция; свойства дисперсных систем, двойной электрический слой и коагуляция золей.

УДК 544

ББК 24.5 + 24.6

© Учреждение образования «Могилевский
государственный университет продовольствия», 2011

Введение

Во второй части настоящего пособия представлены 8 заданий для студентов заочной формы обучения, изучающих курс физической и коллоидной химии и готовящихся к сдаче зачета или экзамена. Эти задания охватывают следующие разделы курса:

- кинетика химических реакций (задания 9, 10);
- поверхностные явления, адсорбция (задания 11 – 14);
- свойства дисперсных систем, двойной электрический слой, коагуляция золей (задания 15, 16).

Нумерация разделов и задач продолжает начатую в первой части пособия (2010 г.). Каждое задание имеет 60 вариантов, для первых 24 или 25 вариантов приведены ответы. Даны методические указания по решению этих заданий и рассмотрен подробный ход решения одного из них. Самостоятельное решение этих заданий позволяет студенту освоить основные понятия и законы физической и коллоидной химии и получить навыки их практического применения. Выполнение этих заданий является подготовкой к двум лабораторным работам, выполняемым во время лабораторно-экзаменационной сессии по темам:

- адсорбция газов на твердой поверхности;
- получение и коагуляция золей.

Одновременно выполнение заданий домашней контрольной работы является подготовкой к зачету или экзамену – при их приеме преподаватель прежде всего проводит собеседование по теоретическим разделам этих контрольных заданий.

Каждый студент выполняет самостоятельно вариант заданий из числа первых 24 – 25 (с имеющимися ответами). Во время лабораторно-экзаменационной сессии проводится проверка степени усвоения студентами этого материала – им предлагается выполнить в течение 45 минут итоговую контрольную работу, включающую 3–4 задания из числа 8, входивших в домашнюю контрольную работу (варианты этих заданий 26–60). При выполнении этой контрольной работы студенты могут пользоваться своими домашними контрольными работами.

Оформление выполненных контрольных работ производится в соответствии с СТП СМК 4.2.3-01-2011 «Общие требования и правила оформления учебных текстовых документов».

При решении задач их условия аккуратно переписываются в тетрадку, при этом вместо условных обозначений величин вставляются их численные значения для заданного варианта. При изложении решений задач приводятся формулы и подробные результаты вычислений с обязательным указанием единиц измерения всех промежуточных величин и конечного результата. Количество значащих цифр указывается в соответствии с приведенными в пособии примерами решений.

Ответы на теоретические вопросы заданий даются краткие и четкие, они приводятся под теми же номерами, что и в условиях заданий.

Графики, представляющие полученные результаты, выполняются на листах миллиметровой бумаге формата А4, при этом на осях должен быть нанесен масштаб, а сами графики должны занимать всё поле листа; точки на графиках обводятся небольшими кружочками. Графики, показывающие общий вид зависимости рассматриваемых величин, должны иметь размер около 10x10 см, они рисуются на обычной бумаге, в тексте контрольной работы.

Предполагается, что при подготовке к выполнению контрольной работы студенты имеют доступ к пособию «Физическая и коллоидная химия. Практикум: учебное пособие. – Минск: Лаб. полиграфии УО БГТУ, 2006. – 380 с.» (Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д.) и к «Конспекту лекций. Физическая и коллоидная химия. – Могилев: УО МГУП, 2008. – 196 с.» (Поляченко О.Г.). При отсутствии такого доступа можно пользоваться другими учебниками по физической и коллоидной химии разных лет издания, в том числе:

- Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.;
- Стромберг, А.Г., Семченко, Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
- Физическая химия. Кн.1. /Ред. К.С. Краснов. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
- Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие для вузов. / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин (МГУ). – М.: Изд-во «Экзамен», 2005. – 480 с.
- Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
- Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.

В библиотеках можно найти и другие учебники и учебные пособия по физической и коллоидной для студентов высших учебных заведений.

4 Кинетика химических реакций

Задача 9

Для реакции, порядок которой указан в таблице 1, за время t_1 (мин) разлагается α_1 (%) исходного вещества с начальной концентрацией C_0 (моль/л). Предполагая, что температура постоянна, рассчитайте и ответьте на вопросы:

- 1) Сколько времени потребуется для разложения в этих же условиях α_2 (%) исходного вещества?
- 2) Какова степень превращения через t_2 (мин) от начала реакции?
- 3) Покажите, пользуясь понятием периода полупревращения, общий вид графика зависимости $C - t$ для начального и конечного продуктов. Поясните физический смысл скорости по каждому веществу. Как и почему изменяется скорость образования (исчезновения) каждого участника реакции с течением времени?
- 4) Как изменится вид этого графика при повышении (понижении) температуры?

Таблица 1 – Условия задачи 9

№	t_1 , мин.	α_1 , %	C_0 , М	n	α_2 , %	t_2 , мин.	№	t_1 , мин.	α_1 , %	C_0 , М	n	α_2 , %	t_2 , мин.
1	0,1	0,2	0,06	1	0,6	0,5	31	3,2	6,9	0,36	1	18,7	15,7
2	0,3	1,1	0,07	2	1,3	1,2	32	3,4	7,8	0,37	2	19,4	16,4
3	0,5	2,0	0,08	1	7,4	1,9	33	3,6	8,7	0,38	1	20,1	17,1
4	0,7	2,9	0,09	2	2,7	2,6	34	3,8	9,6	0,39	2	20,8	17,8
5	0,9	3,8	0,10	1	3,4	3,3	35	4,0	10,5	0,40	1	21,5	18,5
6	1,1	4,7	0,11	2	4,1	4,0	36	4,2	11,4	0,41	2	22,2	19,2
7	1,3	5,6	0,12	1	4,8	4,7	37	4,4	12,3	0,42	1	22,9	19,9
8	1,5	6,5	0,13	2	5,5	5,4	38	4,6	13,2	0,43	2	23,6	20,6
9	1,7	7,4	0,14	1	6,2	6,1	39	4,8	14,1	0,44	1	24,3	21,3
10	1,9	8,3	0,15	2	6,9	6,8	40	5,0	15,0	0,45	2	25,0	22,0
11	2,1	9,2	0,16	1	7,6	7,5	41	5,2	15,9	0,46	1	25,7	22,7
12	2,3	10,1	0,17	2	8,3	8,2	42	5,4	16,8	0,47	2	26,4	23,4
13	2,5	11,0	0,18	1	9,0	8,9	43	5,6	17,7	0,48	1	27,1	24,1
14	2,7	11,9	0,19	2	9,7	9,6	44	5,8	18,6	0,49	2	27,8	24,8
15	2,9	12,8	0,20	1	10,4	10,3	45	6,0	19,5	0,50	1	28,5	25,5
16	3,1	13,7	0,21	2	11,1	11,0	46	6,2	20,4	0,51	2	29,2	26,2
17	3,3	14,6	0,22	1	11,8	11,7	47	6,4	21,3	0,52	1	29,9	26,9
18	3,5	15,5	0,23	2	12,5	12,4	48	6,6	22,2	0,53	2	30,6	27,6
19	3,7	16,4	0,24	1	13,2	13,1	49	6,8	23,1	0,54	1	31,3	28,3
20	3,9	17,3	0,25	2	13,9	13,8	50	7,0	24,0	0,55	2	32,0	29,0
21	4,1	18,2	0,26	1	14,6	14,5	51	7,2	24,9	0,56	1	32,7	29,7

Продолжение таблицы 1

№	t ₁ , мин	α ₁ , %	C ₀ , М	n	α ₂ , %	t ₂ , мин	№	t ₁ , мин	α ₁ , %	C ₀ , М	n	α ₂ , %	t ₂ , мин
22	4,3	19,1	0,27	2	15,3	15,2	52	7,4	25,8	0,57	2	33,4	30,4
23	4,5	20,0	0,28	1	16,0	15,9	53	7,6	26,7	0,58	1	34,1	31,1
24	4,7	20,9	0,29	2	16,7	16,6	54	7,8	27,6	0,59	2	34,8	31,8
25	4,9	21,8	0,30	1	17,4	17,3	55	8,0	28,5	0,60	1	35,5	32,5
26	5,1	22,7	0,31	2	18,1	18,0	56	8,2	29,4	0,61	2	36,2	33,2
27	5,3	23,6	0,32	1	18,8	18,7	57	8,4	30,3	0,62	1	36,9	33,9
28	5,5	24,5	0,33	2	19,5	19,4	58	8,6	31,2	0,63	2	37,6	34,6
29	5,7	25,4	0,34	1	20,2	20,1	59	5,9	11,8	0,64	1	35,4	29,5
30	3,0	6,0	0,35	2	18,0	15,0	60	6,1	12,7	0,65	2	36,1	30,2

Таблица 2 – Ответы к задаче 9

№	t, мин	α, %	№	t, мин	α, %	№	t, мин	α, %
1	0,30	1,00	9	1,42	24,11	17	2,63	42,85
2	0,36	4,26	10	1,56	24,47	18	2,73	39,39
3	1,90	7,39	11	1,72	29,16	19	2,92	46,96
4	0,65	9,99	12	1,85	28,60	20	3,01	42,54
5	0,80	13,24	13	2,02	33,96	21	3,22	50,86
6	0,95	15,21	14	2,15	32,44	22	3,29	45,49
7	1,11	18,81	15	2,33	38,52	23	3,52	54,54
8	1,26	20,02	16	2,44	36,03	24	3,57	48,27

Решение этой задачи основано на использовании кинетических уравнений рассматриваемых реакций I и II порядков:

$$n = 1: v = -dC/dt = kC, \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad C = C_0 e^{-kt}, \quad \ln C = \ln C_0 - kt, \quad (1)$$

$$n = 2: v = -dC/dt = kC^2, \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right), \quad C = \frac{C_0}{1 + ktC_0}, \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt. \quad (2)$$

В этих уравнениях устанавливается взаимосвязь между двумя переменными величинами – временем (t) и текущей концентрацией реагирующего вещества (C), причем в качестве постоянных параметров этих соотношений выступают начальная концентрация реагирующего вещества (C_0 – она известна) и константа скорости (k). Для того, чтобы найти неизвестную константу скорости k , необходимо знать величину концентрации C в какой-то момент времени t . В условии задачи дано, что за время t_1 (мин) разлагается α_1 (%) исходного вещества. Фактически это означает, что указана концентрация реагирующего вещества C_1 в момент времени t_1 .

Действительно, степень превращения α_1 равна, по определению, доле вещества, прореагировавшего на данный момент времени. Концентрация прореагировавшего вещества равна $C_0 - C_1$, тогда доля прореагировавшего вещества равна $(C_0 - C_1)/C_0$ (в задаче эта доля дана в процентах, т.е. умножена на коэффициент 100). Поэтому, зная α_1 , мы можем легко найти текущую концентрацию реагирующего вещества:

$$\alpha_1/100 = (C_0 - C_1)/C_0, C_1 = C_0 \cdot (1 - \alpha_1/100). \quad (3)$$

Итак, зная C_1 в момент времени t_1 , находим по уравнению (1) или (2) константу скорости реакции k . Теперь мы можем по этим уравнениям рассчитать величину C (или α) в любой заданный момент времени t , или, наоборот, найти время t для заданной концентрации C (или α).

Рассмотрим решение этой задачи для варианта 1. Для удобства перепишем условие задачи, подставив в него данные для этого варианта из табл. 1 (так и рекомендуется всегда поступать при решении задач контрольной работы).

Для реакции 1-го порядка за время 0,1 мин разлагается 0,2 % исходного вещества с начальной концентрацией 0,06 моль/л. Предполагая, что температура постоянна, рассчитайте и ответьте на вопросы:

- 1) Сколько времени потребуется для разложения в этих же условиях 0,6 % исходного вещества?
- 2) Какова степень превращения через 0,5 мин от начала реакции?

Прежде всего, по уравнению (3) находим концентрацию реагирующего вещества $C_1 = 0,06 \cdot (1 - 0,2/100) = 0,05988$ (моль/л); во избежание накопления ошибок в промежуточных результатах мы берем на 1–2 значащие цифры больше, чем в окончательных результатах.

Для нахождения константы скорости k используем уравнение (1):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = (1/0,1) \ln(0,06/0,05988) = 0,0200 \text{ (мин}^{-1}\text{)}.$$

- 1) $C = C_0 \cdot (1 - \alpha/100) = 0,06 \cdot (1 - 0,6/100) = 0,05964$ (моль/л);
 $t = (1/k) \ln(C_0/C) = (1/0,0200) \ln(0,06/0,05964) = 0,30$ (мин) (округляем результат в соответствии с табл. 2).

- 2) Из уравнения (1) $C = C_0 \exp(-kt)$ находим концентрацию реагирующего вещества в момент времени 0,5 мин: $C = 0,06 \exp(-0,0200 \cdot 0,5) = 0,0594$ (моль/л); $\alpha = 100(\%)(C_0 - C)/C_0 = 100(\%)(0,06 - 0,0594)/0,06 = 1,00$ (%).

Вопрос 3. Покажите, пользуясь понятием периода полупревращения, общий вид графика зависимости $C - t$ для начального и конечного продуктов. Поясните физический смысл скорости по каждому веществу. Как и почему изменяется скорость образования (исчезновения) каждого участника реакции с течением времени?

Этот график легко построить, пользуясь тем, что за время, равное периоду полупревращения, концентрация реагирующего вещества уменьшается вдвое. Для реакций 1-го порядка период полупревращения $t_{1/2}$ постоянен, он не зависит от

концентрации реагирующего вещества и времени: $t_{1/2} = \ln 2/k$. Для реакций 2-го порядка он обратно пропорционален начальной концентрации реагирующего вещества, т.е. последовательно возрастает вдвое с уменьшением C_0 в два раза: $t_{1/2} = 1/(kC_0)$. Общий вид таких графиков для реакций 1-го и 2-го порядка показан на рис. 1.

Скорость химической реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени, т.е. dC/dt . На графиках $C - t$ скорость реакции – это крутизна, т.е. тангенс угла наклона линии в данной точке.

В соответствии с уравнениями (1), $v = kC$. Поэтому при уменьшении концентрации исходного вещества скорость v должна уменьшаться, т.е. крутизна линий на рис. 1 с течением времени уменьшается.

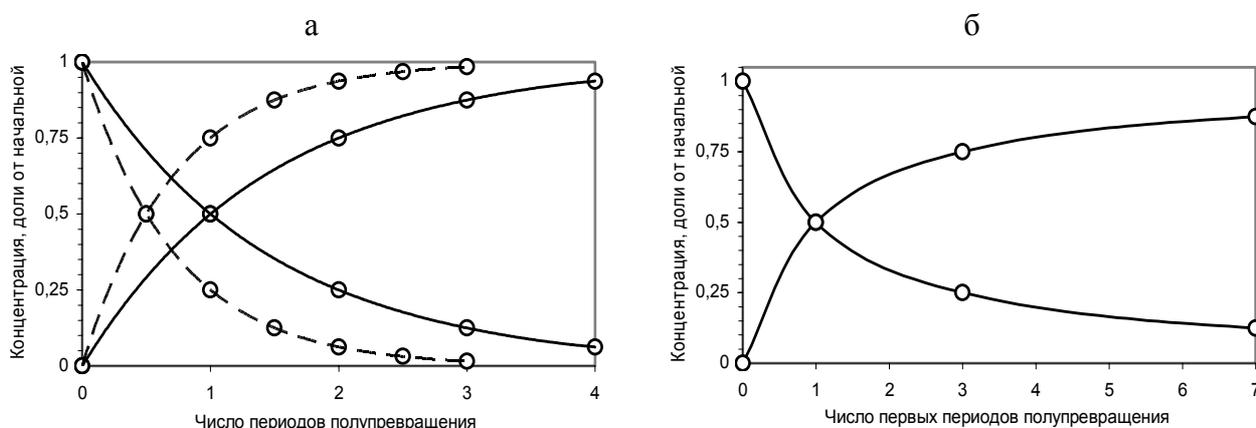


Рисунок 1 – Кинетические кривые для реакций 1-го (а) и 2-го (б) порядка

Вопрос 4. Как изменится вид этого графика при повышении (понижении) температуры?

При повышении температуры скорость химической реакции быстро возрастает, а период полупревращения, соответственно, уменьшается. Поэтому кривые $C - t$ на рис. 1 пойдут круче (пунктирные линии на рис. 1а). При понижении температуры линии пойдут более полого.

Задача 10

При температуре t_1 ($^{\circ}\text{C}$) рассматриваемая реакция проходит на α (%) за время τ_1 (ч), а при температуре t_2 ($^{\circ}\text{C}$), тех же начальных условиях и той же степени превращения – за время τ_2 (мин).

- 1) Рассчитайте энергию активации (кДж/моль) для этой реакции.
- 2) Определите температурный коэффициент скорости данной реакции.
- 3) За какое время реакция пройдет при тех же начальных и конечных условиях при температуре t_3 ($^{\circ}\text{C}$)?

Таблица 3 – Условия задачи 10

№	t ₁ , °C	α, %	τ ₁ , ч	t ₂ , °C	τ ₂ , мин	t ₃ , °C	№	t ₁ , °C	α, %	τ ₁ , ч	t ₂ , °C	τ ₂ , мин	t ₃ , °C
1	17,2	51,2	0,8	38,8	3,6	60,1	31	23,2	57,2	6,8	62,8	6,6	93,1
2	17,4	51,4	1,0	39,6	3,7	61,2	32	23,4	57,4	7,0	63,6	6,7	94,2
3	17,6	51,6	1,2	40,4	3,8	62,3	33	23,6	57,6	7,2	64,4	6,8	95,3
4	17,8	51,8	1,4	41,2	3,9	63,4	34	23,8	57,8	7,4	65,2	6,9	96,4
5	18,0	52,0	1,6	42,0	4,0	64,5	35	24,0	58,0	7,6	66,0	7,0	97,5
6	18,2	52,2	1,8	42,8	4,1	65,6	36	24,2	58,2	7,8	66,8	7,1	98,6
7	18,4	52,4	2,0	43,6	4,2	66,7	37	24,4	58,4	8,0	67,6	7,2	99,7
8	18,6	52,6	2,2	44,4	4,3	67,8	38	24,6	58,6	8,2	68,4	7,3	100,8
9	18,8	52,8	2,4	45,2	4,4	68,9	39	24,8	58,8	8,4	69,2	7,4	101,9
10	19,0	53,0	2,6	46,0	4,5	70,0	40	25,0	59,0	8,6	70,0	7,5	103,0
11	19,2	53,2	2,8	46,8	4,6	71,1	41	25,2	59,2	8,8	70,8	7,6	104,1
12	19,4	53,4	3,0	47,6	4,7	72,2	42	25,4	59,4	9,0	71,6	7,7	105,2
13	19,6	53,6	3,2	48,4	4,8	73,3	43	25,6	59,6	9,2	72,4	7,8	106,3
14	19,8	53,8	3,4	49,2	4,9	74,4	44	25,8	59,8	9,4	73,2	7,9	107,4
15	20,0	54,0	3,6	50,0	5,0	75,5	45	26,0	60,0	9,6	74,0	8,0	108,5
16	20,2	54,2	3,8	50,8	5,1	76,6	46	26,2	60,2	9,8	74,8	8,1	109,6
17	20,4	54,4	4,0	51,6	5,2	77,7	47	26,4	60,4	10,0	75,6	8,2	110,7
18	20,6	54,6	4,2	52,4	5,3	78,8	48	26,6	60,6	10,2	76,4	8,3	111,8
19	20,8	54,8	4,4	53,2	5,4	79,9	49	26,8	60,8	10,4	77,2	8,4	112,9
20	21,0	55,0	4,6	54,0	5,5	81,0	50	27,0	61,0	10,6	78,0	8,5	114,0
21	21,2	55,2	4,8	54,8	5,6	82,1	51	27,2	61,2	10,8	78,8	8,6	115,1
22	21,4	55,4	5,0	55,6	5,7	83,2	52	27,4	61,4	11,0	79,6	8,7	116,2
23	21,6	55,6	5,2	56,4	5,8	84,3	53	27,6	61,6	11,2	80,4	8,8	117,3
24	21,8	55,8	5,4	57,2	5,9	85,4	54	27,8	61,8	11,4	81,2	8,9	118,4
25	22,0	56,0	5,6	58,0	6,0	86,5	55	28,0	62,0	11,6	82,0	9,0	119,5
26	22,2	56,2	5,8	58,8	6,1	87,6	56	28,2	62,2	11,8	82,8	9,1	120,6
27	22,4	56,4	6,0	59,6	6,2	88,7	57	28,4	62,4	12,0	83,6	9,2	121,7
28	22,6	56,6	6,2	60,4	6,3	89,8	58	28,6	62,6	12,2	84,4	9,3	122,8
29	22,8	56,8	6,4	61,2	6,4	90,9	59	28,8	62,8	12,4	85,2	9,4	123,9
30	23,0	57,0	6,6	62,0	6,5	92,0	60	29,0	63,0	12,6	86,0	9,5	125,0

Таблица 4 – Ответы к задаче 10

№	E _A , кДж/моль	γ	τ ₃ , мин	№	E _A , кДж/моль	γ	τ ₃ , мин.	№	E _A , кДж/моль	γ	τ ₃ , мин
1	90,3	3,3	0,39	9	102,1	3,7	0,30	17	97,3	3,4	0,36
2	94,8	3,5	0,35	10	101,8	3,7	0,31	18	96,6	3,4	0,36

Продолжение таблицы 4

№	E_A , кДж/моль	γ	τ_3 , мин	№	E_A , кДж/моль	γ	τ_3 , мин	№	E_A , кДж/моль	γ	τ_3 , мин
3	97,8	3,6	0,33	11	101,4	3,7	0,31	19	95,8	3,3	0,37
4	99,8	3,7	0,31	12	100,9	3,6	0,32	20	94,9	3,3	0,38
5	101,0	3,8	0,31	13	100,2	3,6	0,32	21	94,1	3,2	0,39
6	101,8	3,8	0,30	14	99,6	3,6	0,33	22	93,3	3,2	0,41
7	102,1	3,8	0,30	15	98,9	3,5	0,34	23	92,5	3,1	0,42
8	102,2	3,8	0,30	16	98,1	3,5	0,35	24	91,7	3,1	0,43

Перепишем условие этой задачи для варианта 1.

При температуре 17,2 °С рассматриваемая реакция проходит на 51,2 % за время $\tau = 0,8$ ч, а при температуре 38,8 °С, тех же начальных условиях и той же степени превращения – за время 3,6 мин.

- 1) Рассчитайте энергию активации (кДж/моль) для этой реакции.
- 2) Определите температурный коэффициент скорости данной реакции.
- 3) За какое время реакция пройдет при тех же начальных и конечных условиях при температуре 60,1 °С?

Если бы в этой задаче был указан порядок реакции и начальная концентрация реагирующего вещества C_0 , то можно было бы вычислить по уравнению (1) или (2) константу скорости при двух температурах и определить, с использованием уравнения Аррениуса, энергию активации:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4)$$

Однако ни порядок реакции, ни C_0 не известны. Как показано ниже, при фиксированных условиях изучения скорости превращения (одинаковая величина C_0 и степени превращения α) энергию активации можно определить и без знания этих величин.

Уравнения (1) и (2) можно записать в следующей общей форме:

$$k\tau = f(C_0, C, n) = f(C_0, \alpha, n), \quad (5)$$

где $f(C_0, \alpha, n)$ – некоторая, не известная нам функция условий протекания реакции (C_0 и C или C_0 и α , а также n). Для разных порядков вид этой функции и ее величина разные, однако для нас важно то, что при фиксированных условиях численное значение этого выражения одинаково и не зависит от температуры, если порядок, как это обычно принимается, не зависит от температуры. Поэтому для трех рассматриваемых температур можно записать:

$$k_1\tau_1 = k_2\tau_2 = k_3\tau_3. \quad (6)$$

Тогда отношение констант (k_i) в уравнении (4) мы можем заменить обратным отношением интервалов времени (τ_i), т.е. переписать это уравнение в следующем виде:

$$\ln \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (7)$$

Теперь решение этой задачи не представляет особых трудностей. Из уравнения (7) получаем:

$$1) E_A = R(\text{Дж/моль}\cdot\text{К}) \cdot \ln(0,8 \text{ (ч)} \cdot 60 \text{ (мин./ч)} / 3,6 \text{ (мин.)}) / (1/290,35(\text{К}) - 1/311,95(\text{К})) = \\ = 8,31441 \cdot 2,5903 / (0,00344412 - 0,00320564) = 90310 \text{ (Дж/моль)} = 90,3 \text{ (кДж/моль)}.$$

Здесь 290,35 и 311,95 – заданные температуры (К).

2) Величину температурного коэффициента скорости γ определяем по уравнению

$$\frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (8)$$

также заменив отношение констант отношением интервалов времени. После логарифмирования этого уравнения имеем:

$$\ln(0,8 \cdot 60 / 3,6) = ((38,8 - 17,2) / 10) \cdot \ln \gamma \rightarrow \ln \gamma = 1,1992 \rightarrow \gamma = 3,3.$$

$$3) \text{ Из уравнения (7) получаем: } \ln \tau_3 = \ln \tau_1 - (E_A / R) (1/T_1 - 1/T_3) = \\ = 3,8712 - (90300 / 8,31441) (0,00344412 - 0,00300075) = -0,9441; \\ \tau_3 = 0,39 \text{ (мин.)}.$$

5 Поверхностные явления, адсорбция

Задача 11

Рассчитайте для заданной температуры (таблица 5) давление насыщенного пара над капельками указанной жидкости диаметром d (нм). Давление насыщенного пара жидкости при этой температуре равно P_0 (мм рт. ст.), плотность жидкости – ρ (кг/м³), поверхностное натяжение – σ (Дж/м²).

Поясните на этом примере явление изотермической перегонки. Какова причина повышения давления насыщенного пара над малыми капельками по сравнению с плоской поверхностью?

Таблица 5 – Условия задачи 11

№	$t^\circ\text{C}$	d , нм	Вещество	P_0 , мм рт. ст.	ρ , кг/м ³	σ , Дж/м ²
1	10,9	10,6	Вода	9,8	999,5	0,07408
2	1,8	11,0	Ацетон	74,6	810,5	0,02598
3	2,9	11,4	Гексан	52,6	674,4	0,02025
4	8,0	11,8	Метанол	48,3	802,6	0,02371
5	1,0	12,2	Сероуглерод	132,6	1291,2	0,03529
6	20,6	12,6	Толуол	22,6	868,0	0,02844
7	13,3	13,0	Вода	11,4	999,3	0,07373
8	3,0	13,4	Ацетон	79,4	809,1	0,02583
9	4,1	13,8	Гексан	56,0	673,4	0,02013
10	9,8	14,2	Метанол	53,7	801,1	0,02354
11	1,6	14,6	Сероуглерод	136,3	1290,3	0,03520
12	23,0	15,0	Толуол	25,7	865,8	0,02815
13	15,7	15,4	Вода	13,3	999,0	0,07338
14	4,2	15,8	Ацетон	84,4	807,8	0,02568
15	5,3	16,2	Гексан	59,6	672,4	0,02000
16	11,6	16,6	Метанол	59,6	799,3	0,02337
17	2,2	17,0	Сероуглерод	140,0	1289,4	0,03510
18	25,4	17,4	Толуол	29,1	863,5	0,02787
19	18,1	17,8	Вода	15,5	998,6	0,07302
20	5,4	18,2	Ацетон	89,8	806,5	0,02553
21	6,5	18,6	Гексан	63,4	671,4	0,01987
22	13,4	19,0	Метаной	66,1	797,7	0,02320
23	2,8	19,4	Сероуглерод	143,9	1288,5	0,03501
24	27,8	19,8	Толуол	32,9	861,2	0,02759
25	20,5	20,2	Вода	18,1	998,2	0,07266
26	6,6	20,6	Ацетон	95,4	805,1	0,02538
27	7,7	21,0	Гексан	67,4	670,3	0,01975
28	15,2	21,4	Метанол	73,1	796,0	0,02303
29	3,4	21,8	Сероуглерод	147,8	1287,6	0,03491
30	30,2	22,2	Толуол	37,1	858,9	0,02731
31	22,9	22,6	Вода	20,9	997,7	0,07229

Продолжение таблицы 5

№	$t^{\circ}\text{C}$	d , нм	Вещество	P_0 , мм рт. ст.	ρ , кг/м ³	σ , Дж/м ²
32	7,8	23,0	Ацетон	101,2	803,8	0,02522
33	8,9	23,4	Гексан	71,6	669,3	0,01962
34	17,0	23,8	Метанол	80,8	794,4	0,02287
35	4,0	24,2	Сероуглерод	151,8	1286,7	0,03482
36	32,6	24,6	Толуол	41,8	856,6	0,02703
37	25,3	25,0	Вода	24,2	997,1	0,07193
38	9,0	25,4	Ацетон	107,4	802,5	0,02507
39	10,1	25,8	Гексан	76,0	668,3	0,01949
40	18,8	26,2	Метанол	89,2	792,7	0,02270
41	4,6	26,6	Сероуглерод	155,9	1285,9	0,03473
42	35,0	27,0	Толуол	47,0	854,2	0,02675
43	27,7	27,4	Вода	27,8	996,5	0,07155
44	10,2	27,8	Ацетон	113,9	801,1	0,02492
45	11,3	28,2	Гексан	80,6	667,2	0,01936
46	20,6	28,6	Метанол	96,3	791,1	0,02254
47	5,2	29,0	Сероуглерод	160,1	1285,0	0,03463
48	37,4	29,4	Толуол	52,6	851,7	0,02647
49	30,1	29,8	Вода	32,0	995,9	0,07117
50	11,4	30,2	Ацетон	120,7	799,8	0,02477
51	12,5	30,6	Гексан	85,5	666,2	0,01924
52	22,4	31,0	Метанол	108,2	799,5	0,02238
53	5,8	31,4	Сероуглерод	164,4	1284,1	0,03454
54	39,8	31,8	Толуол	58,9	849,3	0,02620
55	32,5	32,2	Вода	36,7	995,1	0,07079
56	12,6	32,6	Ацетон	127,9	798,5	0,02462
57	13,7	33,0	Гексан	90,6	665,1	0,01911
58	24,2	33,4	Метанол	118,9	787,8	0,02222
59	6,4	33,8	Сероуглерод	168,8	1283,2	0,03444
60	42,2	34,2	Толуол	65,7	846,8	0,02592

Таблица 6 – Ответы к задаче 11

№	P , мм рт. ст.	№	P , мм рт. ст.	№	P , мм рт. ст.	№	P , мм рт. ст.	№	P , мм рт. ст.
1	12,1	6	33,5	11	174,9	16	65,6	21	80,3
2	100,3	7	13,5	12	35,5	17	173,2	22	71,8
3	78,1	8	101,0	13	15,3	18	38,3	23	173,3
4	55,4	9	77,4	14	103,4	19	17,5	24	41,8
5	178,9	10	60,1	15	78,3	20	106,9	25	20,1

Решение для варианта 1.

Давление насыщенного пара над малыми капельками выше, чем над жидкостью с плоской поверхностью, вследствие существования капиллярного давления, возникающего в случае искривленной границы раздела фаз. Внутри фазы с выпуклой поверхностью (капелька) это давление выше, чем внутри фазы с плоской поверхностью, на величину $\Delta P = 2\sigma/r$ (уравнение Лапласа), где σ – поверхностное натяжение жидкости, а r – радиус капельки. Капиллярное давление, особенно при малых величинах r , существенно изменяет химический потенциал вещества. Следствием этого является повышение давления насыщенного пара над мелкими каплями жидкости, изотермическая перегонка, капиллярная конденсация (задача 12).

Давление насыщенного пара над капельками жидкости радиуса r может быть вычислено по уравнению Кельвина

$$RT \ln \frac{P_r}{P_0} = \frac{2\sigma V}{r}, \quad (9)$$

где P_0 – давление пара жидкости с плоской поверхностью (табличное), P_r – над капельками жидкости радиуса r , а V – молярный объем жидкости.

Для получения правильного результата все вычисления по уравнению (9) производим в системе СИ, однако при этом количество вещества берем, как это обычно делается в химии, равным одному молю, а не одному киломолю. Все константы в химических справочниках также даны в расчете на моль – число Фарадея F , число Авогадро N_A , универсальная газовая постоянная R .

Вычисляем молярный объем воды для подстановки в уравнение (9):

$$V = M/\rho = 0,018 \text{ (кг/моль)}/999,5 \text{ (кг/м}^3\text{)} = 1,801 \cdot 10^{-5} \text{ (м}^3\text{/моль)}.$$

Радиус капелек равен $d/2 = 5,3 \cdot 10^{-9}$ м.

$$\ln P_r/P_0 = 2\sigma V/RT r = 2 \cdot 0,07408 \cdot 1,801 \cdot 10^{-5} / (8,31441 \cdot 284,05 \cdot 5,3 \cdot 10^{-9}) = 0,2132.$$

$$P_r/P_0 = 1,238 \rightarrow P_r = 1,238 \cdot 9,8 \text{ (мм рт. ст.)} = 12,1 \text{ (мм рт. ст.)}$$

Таким образом, найденное для заданных капелек воды давление насыщенного пара существенно превышает давление пара объемной фазы воды с плоской поверхностью. Поэтому при одинаковой температуре жидкой воды и таких капелек будет наблюдаться самопроизвольный процесс испарения капелек и конденсации пара на поверхности жидкой воды, т.е. будет происходить изотермическая перегонка воды из капелек в объемную фазу воды.

Задача 12

Поясните физический смысл явления капиллярной конденсации. При каком диаметре капилляров адсорбента (d , Å) начнется капиллярная конденсация указанной жидкости (таблица 7) при температуре t °С и степени насыщения (влажности) воздуха, равной β (%)? Предполагается, что жидкость полностью смачивает стенки капилляров. Давление насыщенного пара жидкости при этой температуре равно P_0 , плотность жидкости – ρ , поверхностное натяжение – σ .

Таблица 7 – Условия задачи 12

№	Вещество	t °С	β , %	P_0 , мм рт.ст.	ρ , кг/м ³	σ , Дж/м ²
1	Ацетон	5,7	50	91,1	806,1	0,02549
2	Гексан	6,8	52	64,4	671,1	0,01984
3	Метанол	11,8	54	60,3	799,1	0,02335
4	Сероуглерод	5,0	56	158,7	1285,3	0,03466
5	Толуол	24,3	58	27,5	864,3	0,02800
6	Вода	17,0	60	14,5	998,8	0,07319
7	Ацетон	6,9	62	96,8	804,8	0,02534
8	Гексан	8,0	64	68,4	670,1	0,01971
9	Метанол	13,6	66	66,8	797,5	0,02318
10	Сероуглерод	5,6	68	163,0	1284,4	0,03457
11	Толуол	26,7	70	31,1	862,3	0,02772
12	Вода	19,4	72	16,9	998,4	0,07283
13	Ацетон	8,1	74	102,8	803,5	0,02519
14	Гексан	9,2	76	72,7	569,0	0,01959
15	Метанол	15,4	78	74,0	795,8	0,02302
16	Сероуглерод	6,2	80	167,3	1283,5	0,03447
17	Толуол	29,1	82	35,2	860,0	0,02744
18	Вода	21,8	84	19,6	997,9	0,07246
19	Ацетон	9,3	86	109,0	802,1	0,02503
20	Гексан	10,4	50	77,1	668,0	0,01946
21	Метанол	17,2	52	81,7	794,2	0,02285
22	Сероуглерод	6,8	54	171,8	1282,6	0,03438
23	Толуол	31,5	56	39,6	857,6	0,02716
24	Вода	24,2	58	22,6	997,4	0,07210
25	Ацетон	10,5	60	115,6	800,8	0,02488
26	Гексан	11,6	62	81,8	667,0	0,01933
27	Метанол	19,0	64	90,2	792,5	0,02269
28	Сероуглерод	7,4	66	176,3	1281,7	0,03429
29	Толуол	33,9	68	44,5	855,3	0,02688
30	Вода	26,6	70	26,1	996,8	0,07172
31	Ацетон	11,7	72	122,5	799,5	0,02473
32	Гексан	12,8	74	86,7	665,9	0,01921
33	Метанол	20,8	76	99,4	790,9	0,02252
34	Сероуглерод	8,0	78	181,0	1280,8	0,03419
35	Толуол	36,3	80	50,0	852,9	0,02660
36	Вода	29,0	82	30,0	996,2	0,07135
37	Ацетон	12,9	84	129,7	798,1	0,02458
38	Гексан	14,0	86	91,9	664,9	0,01908
39	Метанол	22,6	50	109,4	789,3	0,02236

Продолжение таблицы 7

№	Вещество	t , °C	β , %	P_0 , мм рт.ст.	ρ , кг/м ³	σ , Дж/м ²
40	Сероуглерод	8,6	52	185,7	1279,9	0,03410
41	Толуол	38,7	54	55,9	850,4	0,02633
42	Вода	31,4	56	34,5	995,5	0,07097
43	Ацетон	14,1	58	137,3	798,8	0,02442
44	Гексан	15,2	60	97,3	663,8	0,01895
45	Метанол	24,4	62	120,2	787,6	0,02220
46	Сероуглерод	9,2	64	190,5	1279,0	0,03400
47	Толуол	41,1	66	62,5	847,9	0,02605
48	Вода	33,8	68	39,5	994,7	0,07058
49	Ацетон	15,3	70	145,2	795,5	0,02427
50	Гексан	16,4	72	103,9	662,8	0,01882
51	Метанол	26,2	74	131,9	786,0	0,02205
52	Сероуглерод	9,8	76	195,5	1278,1	0,03391
53	Толуол	43,5	78	69,7	845,4	0,02578
54	Вода	36,2	80	45,1	993,9	0,07020
55	Ацетон	16,5	82	153,5	794,2	0,02412
56	Гексан	17,6	84	108,9	661,7	0,01870
57	Метанол	28,0	86	144,6	784,4	0,02189
58	Сероуглерод	10,4	50	200,5	1277,2	0,03382
59	Толуол	45,9	52	77,5	842,9	0,02550
60	Вода	38,6	54	51,3	993,0	0,06980

Таблица 8 – Ответы к задаче 12

№	d , Å	№	d , Å	№	d , Å		d , Å	№	d , Å
1	45,7	6	42,8	11	133,2	16	157,8	21	23,4
2	67,0	7	65,7	12	65,8	17	235,8	22	56,9
3	25,7	8	97,2	13	103,4	18	122,4	23	79,5
4	61,2	9	37,6	14	156,7	19	204,7	24	38,7
5	88,6	10	91,7	15	62,2	20	61,5	25	59,9

В случае вогнутой поверхности жидкости (вогнутый мениск образуется при условии, что жидкость смачивает стенки трубки) капиллярное давление будет отрицательным и уравнение (9) запишется в виде

$$RT \ln \frac{P_0}{P_r} = \frac{2\sigma V}{r}. \quad (10)$$

Таким образом, давление насыщенного пара над жидкостью с вогнутым мениском меньше, чем над фазой с плоской поверхностью. Этот результат лежит в основе явления капиллярной конденсации, когда пар, ненасыщенный по отношению к фазе с плоской поверхностью, оказывается насыщенным (или пересыщенным) по отношению к жидкости в тонких капиллярах (порах), характерных для многих адсорбентов. Для подобных капиллярных систем возможно также явление

изотермической перегонки – жидкость будет самопроизвольно перегоняться из капилляров большего радиуса в капилляры меньшего радиуса.

Решение для варианта 1.

Для решения этой задачи используем уравнение (10). Молярный объем ацетона равен:

$$V = M/\rho = 0,058 \text{ (кг/моль)}/806,1 \text{ (кг/м}^3\text{)} = 7,195 \cdot 10^{-5} \text{ (м}^3\text{/моль)}.$$

Степень насыщения воздуха парами ацетона ($\beta = 50 \%$) позволяет определить давление, при котором начнется капиллярная конденсация:

$$P_r = P_0 \cdot \beta / 100 = 91,1 \cdot 50 / 100 = 45,55 \text{ (мм рт. ст.)}.$$

Вычисляем величину $\ln P_0/P_r$:

$$\ln P_0/P_r = \ln 91,1/45,55 = 0,6931.$$

Подставляем это значение в уравнение (10):

$$r = 2\sigma V / (RT \ln P_0/P_r) = 2 \cdot 0,02549 \cdot 7,195 \cdot 10^{-5} / (8,31441 \cdot 278,8 \cdot 0,6931) = 2,283 \cdot 10^{-9} \text{ (м)} \text{ (} 22,83 \text{ \AA)} \rightarrow d = 45,7 \text{ (\AA)}.$$

Задача 13

Процесс адсорбции данного вещества с молярной массой M углем из раствора описывается изотермой адсорбции Лэнгмюра с заданными коэффициентами a_∞ и b (таблица 9).

Поясните физический смысл этих коэффициентов. Рассчитайте равновесную концентрацию C (моль/л) и степень извлечения α (%) этого вещества из раствора адсорбентом, если навеску угля массой m (г) поместили в V (мл) раствора с концентрацией C_0 (моль/л).

Таблица 9 – Условия задачи 13

№	M	a_∞ , г/г	b, л/моль	Навеска m , г	Объём V , мл	C_0 , моль/л
1	192	0,1993	5,8	2,0	63	1,29
2	191	0,2120	6,2	3,2	74	1,28
3	190	0,2243	6,6	4,4	85	1,27
4	189	0,2367	7,0	5,6	96	1,26
5	188	0,2494	7,4	6,8	107	1,25
6	187	0,2617	7,8	8,0	118	1,24
7	186	0,2740	8,2	9,2	129	1,23
8	185	0,2868	8,6	10,4	140	1,22
9	184	0,2991	9,0	11,6	151	1,21
10	183	0,3114	9,4	12,8	162	1,20
11	182	0,3242	9,8	14,0	173	1,19
12	181	0,1994	10,2	2,0	63	1,18
13	180	0,2117	10,6	3,2	74	1,17
14	179	0,2245	11,0	4,4	85	1,16
15	178	0,2368	11,4	5,6	96	1,15
16	177	0,2491	11,8	6,8	107	1,14
17	176	0,2619	12,2	8,0	118	1,13

Продолжение таблицы 9

№	М	a_{∞} , г/г	b, л/моль	Навеска m , г	Объём V , мл	C_0 , моль/л
18	175	0,2742	5,8	9,2	129	1,12
19	174	0,2865	6,2	10,4	140	1,11
20	173	0,2993	6,6	11,6	151	1,10
21	172	0,3116	7,0	12,8	162	1,09
22	171	0,3239	7,4	14,0	173	1,08
23	170	0,1995	7,8	2,0	63	1,07
24	169	0,2119	8,2	3,2	74	1,06
25	168	0,2242	8,6	4,4	85	1,05
26	167	0,2369	9,0	5,6	96	1,04
27	166	0,2493	9,4	6,8	107	1,03
28	165	0,2616	9,8	8,0	118	1,02
29	164	0,2744	10,2	9,2	129	1,01
30	163	0,2867	10,6	10,4	140	1,00
31	162	0,2990	11,0	11,6	151	0,99
32	161	0,3118	11,4	12,8	162	0,98
33	160	0,3241	11,8	14,0	173	0,97
34	159	0,1993	12,2	2,0	63	0,96
35	158	0,2120	5,8	3,2	74	0,95
36	157	0,2243	6,2	4,4	85	0,94
37	156	0,2367	6,6	5,6	96	0,93
38	155	0,2494	7,0	6,8	107	0,92
39	154	0,2617	7,4	8,0	118	0,91
40	153	0,2740	7,8	9,2	129	0,90
41	152	0,2869	8,2	10,4	140	0,89
42	151	0,2992	8,6	11,6	151	0,88
43	150	0,3114	9,0	12,8	162	0,87
44	149	0,3243	9,4	14,0	173	0,86
45	148	0,1994	9,8	2,0	63	0,85
46	147	0,2117	10,2	3,2	74	0,84
47	146	0,2245	10,6	4,4	85	0,83
48	145	0,2368	11,0	5,6	96	0,82
49	144	0,2491	11,4	6,8	107	0,81
50	143	0,2619	11,8	8,0	118	0,80
51	142	0,2742	12,2	9,2	129	0,79
52	141	0,2865	5,8	10,4	140	0,78

Продолжение таблицы 9

№	M	a_{∞} , г/г	b, л/моль	Навеска m , г	Объём V , мл	C_0 , моль/л
53	140	0,2994	6,2	11,6	151	0,77
54	139	0,3116	6,6	12,8	162	0,76
55	138	0,3239	7,0	14,0	173	0,75
56	137	0,1996	7,4	2,0	63	0,74
57	136	0,2119	7,8	3,2	74	0,73
58	135	0,2242	8,2	4,4	85	0,72
59	134	0,2370	8,6	5,6	96	0,71
60	133	0,2493	9,0	6,8	107	0,70

Таблица 10 – Ответы к задаче 13

№	C, моль/л	α , %	№	C, моль/л	α , %	№	C, моль/л	α , %
1	1,261	2,2	9	1,097	9,4	17	1,037	8,3
2	1,238	3,3	10	1,078	10,2	18	1,024	8,5
3	1,216	4,3	11	1,059	11,0	19	1,005	9,5
4	1,195	5,2	12	1,148	2,7	20	0,985	10,5
5	1,174	6,0	13	1,123	4,0	21	0,965	11,4
6	1,155	6,9	14	1,100	5,2	22	0,946	12,4
7	1,135	7,7	15	1,078	6,2	23	1,037	3,1
8	1,116	8,5	16	1,057	7,3	24	1,012	4,6

В этой задаче величина адсорбции может быть выражена двумя способами:

– по уравнению Лэнгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}, \quad (11)$$

где a_{∞} – предельная адсорбция (моль/г), равная $a_{\infty}(\text{г/г})/M$;

– через изменение концентрации адсорбируемого вещества в растворе в результате его адсорбции углем:

$$a(\text{моль/г}) = (C_0 - C) \cdot V / (m \cdot 1000).$$

В последнем уравнении C_0 – начальная концентрация вещества, C – равновесная концентрация адсорбируемого вещества, которые могут быть определены аналитически до начала опыта и после установления равновесия адсорбции.

В обоих уравнениях a и C – одни и те же равновесные величины адсорбции и концентрации адсорбируемого вещества. Приравнявая правые части этих уравнений, получаем величину C , из которой находим искомую степень извлечения вещества углем:

$$\alpha = (C_0 - C) / C_0 \cdot 100\%.$$

Решение для варианта 1.

$$(0,1993/192) \cdot 5,8 \cdot C / (1 + 5,8 \cdot C) = (1,29 - C) \cdot 63 / (2,0 \cdot 1000),$$

$$0,00602052 \cdot C \cdot 2000 = (1,29 - C) \cdot 63 \cdot (1 + 5,8 \cdot C),$$

$$12,041 \cdot C = 81,27 + 408,366 \cdot C - 365,4 \cdot C^2,$$

$$C^2 - 1,0846 \cdot C - 0,2224 = 0,$$

$$C = 1,261 \text{ (моль/л).}$$

$$\alpha = (1,29 - 1,261)/1,29 = 0,022 \text{ (2,2 \%)}.$$

Коэффициент a_∞ соответствует удельной адсорбции, при которой вся доступная поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата, образующими на поверхности монослой. При повышении температуры этот коэффициент несколько уменьшается вследствие увеличения эффективного диаметра молекул адсорбата.

Коэффициент b является константой равновесия процесса адсорбции. Поэтому при повышении температуры этот коэффициент быстро уменьшается, т.к. при нагревании равновесие смещается в сторону эндотермического процесса десорбции.

Задача 14

В таблице 11 представлены значения адсорбции вещества с молярной массой M из газовой фазы на твердом адсорбенте.

1. Рассчитайте коэффициенты изотермы адсорбции Лэнгмюра и удельную поверхность адсорбента (площадь, занимаемая в адсорбционном слое одной молекулой, равна s_1 , \AA^2).

2. Вычислите величину адсорбции при давлении P , мм рт. ст.

3. По приведенным данным с учетом a_∞ постройте график – изотерму адсорбции. Как изменится этот график при повышении (понижении) температуры?

4. Исходя из принципов смещения равновесия, изобразите на графике общий вид изобары и изостеры адсорбции.

5. Нарисуйте для двух разных температур вид зависимости величины адсорбции от времени в процессе установления равновесия.

Таблица 11 – Условия задачи 14

№	M	s_1	P	Измеренные величины	1	2	3	4	5
1	69	17,4	81	P , мм рт. ст.	3,5	16,6	31,9	43,1	60,3
				a , г/г	0,0069	0,0275	0,0444	0,0536	0,0645
2	71	17,7	83	P , мм рт. ст.	3,7	16,9	32,2	43,5	60,8
				a , г/г	0,0094	0,0346	0,0537	0,0637	0,0751
3	73	18,0	85	P , мм рт. ст.	3,9	17,2	32,5	43,9	61,3
				a , г/г	0,0122	0,0417	0,0625	0,0731	0,0848
4	75	18,3	87	P , мм рт. ст.	4,1	17,5	32,8	44,3	61,8
				a , г/г	0,0153	0,0487	0,0709	0,0819	0,0937
5	77	18,6	89	P , мм рт. ст.	4,3	17,8	33,1	44,7	62,3
				a , г/г	0,0186	0,0558	0,0789	0,0902	0,1020
6	79	18,9	91	P , мм рт. ст.	4,5	18,1	33,4	45,1	62,8
				a , г/г	0,0222	0,0628	0,0867	0,0982	0,1099
7	81	19,2	93	P , мм рт. ст.	4,7	18,4	33,7	45,5	63,3
				a , г/г	0,0261	0,0697	0,0942	0,1058	0,1174
8	83	19,5	95	P , мм рт. ст.	4,9	18,7	34,0	45,9	63,8
				a , г/г	0,0302	0,0767	0,1016	0,1132	0,1247

Продолжение таблицы 11

№	М	s_1	P	Измеренные величины	1	2	3	4	5
9	85	19,8	97	P , мм рт. ст.	5,1	19,0	34,3	46,3	64,3
				a , г/г	0,0346	0,0836	0,1087	0,1204	0,1317
10	87	20,1	99	P , мм рт. ст.	5,3	19,3	34,6	46,7	64,8
				a , г/г	0,0392	0,0904	0,1158	0,1274	0,1386
11	89	20,4	101	P , мм рт. ст.	5,5	19,6	34,9	47,1	65,3
				a , г/г	0,0440	0,0973	0,1227	0,1343	0,1453
12	91	20,7	103	P , мм рт. ст.	5,7	19,9	35,2	47,5	65,8
				a , г/г	0,0490	0,1040	0,1294	0,1410	0,1519
13	93	21,0	105	P , мм рт. ст.	5,9	20,2	35,5	47,9	66,3
				a , г/г	0,0541	0,1108	0,1361	0,1477	0,1583
14	95	21,3	107	P , мм рт. ст.	6,1	20,5	35,8	48,3	66,8
				a , г/г	0,0595	0,1175	0,1427	0,1542	0,1647
15	97	21,6	109	P , мм рт. ст.	6,3	20,8	36,1	48,7	67,3
				a , г/г	0,0650	0,1242	0,1492	0,1606	0,1709
16	99	21,9	111	P , мм рт. ст.	6,5	21,1	36,4	49,1	67,8
				a , г/г	0,0706	0,1308	0,1557	0,1670	0,1771
17	101	22,2	113	P , мм рт. ст.	6,7	21,4	36,7	49,5	68,3
				a , г/г	0,0764	0,1374	0,1620	0,1732	0,1833
18	103	22,5	115	P , мм рт. ст.	6,9	21,7	37,0	49,9	68,8
				a , г/г	0,0823	0,1440	0,1683	0,1795	0,1893
19	105	22,8	117	P , мм рт. ст.	7,1	22,0	37,3	50,3	69,3
				a , г/г	0,0883	0,1505	0,1746	0,1856	0,1954
20	107	23,1	119	P , мм рт. ст.	7,3	22,3	37,6	50,7	69,8
				a , г/г	0,0943	0,1570	0,1808	0,1918	0,2013
21	109	23,4	121	P , мм рт. ст.	7,5	22,6	37,9	51,1	70,3
				a , г/г	0,1005	0,1635	0,1870	0,1978	0,2073
22	111	23,7	123	P , мм рт. ст.	7,7	22,9	38,2	51,5	70,8
				a , г/г	0,1068	0,1699	0,1931	0,2039	0,2132
23	113	24,0	125	P , мм рт. ст.	7,9	23,2	38,5	51,9	71,3
				a , г/г	0,1131	0,1764	0,1992	0,2099	0,2190
24	115	24,3	127	P , мм рт. ст.	8,1	23,5	38,8	52,3	71,8
				a , г/г	0,1195	0,1827	0,2053	0,2158	0,2249
25	117	24,6	129	P , мм рт. ст.	8,3	23,8	39,1	52,7	72,3
				a , г/г	0,1259	0,1891	0,2113	0,2218	0,2307
26	119	24,9	131	P , мм рт. ст.	8,5	24,1	39,4	53,1	72,8
				a , г/г	0,1324	0,1954	0,2173	0,2277	0,2364
27	121	25,2	133	P , мм рт. ст.	8,7	24,4	39,7	53,5	73,3
				a , г/г	0,1389	0,2017	0,2233	0,2335	0,2422
28	69	25,5	81	P , мм рт. ст.	8,9	24,7	40,0	53,9	73,8
				a , г/г	0,1454	0,2080	0,2292	0,2394	0,2479

Продолжение таблицы 11

№	М	s_1	P	Измеренные величины	1	2	3	4	5
29	71	25,8	83	P , мм рт. ст.	9,1	25,0	40,3	54,3	74,3
				a , г/г	0,1520	0,2142	0,2351	0,2452	0,2536
30	73	26,1	85	P , мм рт. ст.	9,3	25,3	40,6	54,7	74,8
				a , г/г	0,1586	0,2204	0,2410	0,2510	0,2593
31	75	26,4	87	P , мм рт. ст.	9,5	25,6	40,9	55,1	75,3
				a , г/г	0,0383	0,0843	0,1148	0,1360	0,1586
32	77	26,7	89	P , мм рт. ст.	9,7	25,9	41,2	55,5	75,8
				a , г/г	0,0482	0,1012	0,1339	0,1559	0,1785
33	79	27,0	91	P , мм рт. ст.	9,9	26,2	41,5	55,9	76,3
				a , г/г	0,0581	0,1167	0,1508	0,1730	0,1952
34	81	27,3	93	P , мм рт. ст.	10,1	26,5	41,8	56,3	76,8
				a , г/г	0,0680	0,1312	0,1659	0,1881	0,2097
35	83	27,6	95	P , мм рт. ст.	10,3	26,8	42,1	56,7	77,3
				a , г/г	0,0779	0,1448	0,1797	0,2017	0,2226
36	85	17,4	97	P , мм рт. ст.	10,5	27,1	42,4	57,1	77,8
				a , г/г	0,0878	0,1575	0,1925	0,2141	0,2343
37	87	17,7	99	P , мм рт. ст.	10,7	27,4	42,7	57,5	78,3
				a , г/г	0,0975	0,1696	0,2043	0,2255	0,2450
38	89	18,0	101	P , мм рт. ст.	10,9	27,7	43,0	57,9	78,8
				a , г/г	0,1072	0,1811	0,2154	0,2362	0,2550
39	91	18,3	103	P , мм рт. ст.	11,1	28,0	43,3	58,3	79,3
				a , г/г	0,1169	0,1921	0,2258	0,2462	0,2644
40	93	18,6	105	P , мм рт. ст.	11,3	28,3	43,6	58,7	79,8
				a , г/г	0,0491	0,0787	0,0916	0,0993	0,1062
41	95	18,9	107	P , мм рт. ст.	11,5	28,6	43,9	59,1	80,3
				a , г/г	0,0541	0,0847	0,0976	0,1054	0,1121
42	97	19,2	109	P , мм рт. ст.	11,7	28,9	44,2	59,5	80,8
				a , г/г	0,0591	0,0906	0,1036	0,1113	0,1180
43	99	19,5	111	P , мм рт. ст.	11,9	29,2	44,5	59,9	81,3
				a , г/г	0,0643	0,0965	0,1095	0,1172	0,1239
44	101	19,8	113	P , мм рт. ст.	12,1	29,5	44,8	60,3	81,8
				a , г/г	0,0695	0,1024	0,1154	0,1231	0,1297
45	103	20,1	115	P , мм рт. ст.	12,3	29,8	45,1	60,7	82,3
				a , г/г	0,0749	0,1083	0,1212	0,1289	0,1354
46	105	20,4	117	P , мм рт. ст.	12,5	30,1	45,4	61,1	82,8
				a , г/г	0,0803	0,1142	0,1270	0,1347	0,1411
47	107	20,7	119	P , мм рт. ст.	12,7	30,4	45,7	61,5	83,3
				a , г/г	0,0857	0,1200	0,1328	0,1405	0,1468
48	109	21,0	121	P , мм рт. ст.	12,9	30,7	46,0	61,9	83,8
				a , г/г	0,0912	0,1259	0,1386	0,1462	0,1525

Продолжение таблицы 11

№	М	s_1	P	Измеренные величины	1	2	3	4	5
49	111	21,3	123	P , мм рт. ст.	13,1	31,0	46,3	62,3	84,3
				a , г/г	0,0968	0,1317	0,1443	0,1519	0,1582
50	113	21,6	125	P , мм рт. ст.	13,3	31,3	46,6	62,7	84,8
				a , г/г	0,1024	0,1375	0,1500	0,1576	0,1638
51	115	21,9	127	P , мм рт. ст.	13,5	31,6	46,9	63,1	85,3
				a , г/г	0,1080	0,1433	0,1558	0,1632	0,1694
52	117	22,2	129	P , мм рт. ст.	13,7	31,9	47,2	63,5	85,8
				a , г/г	0,1137	0,1491	0,1614	0,1689	0,1750
53	119	22,5	131	P , мм рт. ст.	13,9	32,2	47,5	63,9	86,3
				a , г/г	0,1194	0,1549	0,1671	0,1745	0,1805
54	121	22,8	133	P , мм рт. ст.	14,1	32,5	47,8	64,3	86,8
				a , г/г	0,1251	0,1607	0,1728	0,1801	0,1861
55	69	23,1	81	P , мм рт. ст.	14,3	32,8	48,1	64,7	87,3
				a , г/г	0,1308	0,1665	0,1784	0,1857	0,1917
56	71	23,4	83	P , мм рт. ст.	14,5	33,1	48,4	65,1	87,8
				a , г/г	0,1366	0,1722	0,1841	0,1913	0,1972
57	73	23,7	85	P , мм рт. ст.	14,7	33,4	48,7	65,5	88,3
				a , г/г	0,1424	0,1780	0,1897	0,1969	0,2027
58	75	24,0	87	P , мм рт. ст.	14,9	33,7	49,0	65,9	88,8
				a , г/г	0,1482	0,1837	0,1953	0,2025	0,2082
59	77	24,3	89	P , мм рт. ст.	15,1	34,0	49,3	66,3	89,3
				a , г/г	0,1540	0,1894	0,2009	0,2081	0,2137
60	79	24,6	91	P , мм рт. ст.	15,3	34,3	49,6	66,7	89,8
				a , г/г	0,1599	0,1952	0,2065	0,2136	0,2192

Таблица 12 – Ответы к задаче 14

№	a_{∞} , г/г	b , (мм рт. ст.) ⁻¹	a , г/г	$s_{уд.}$, м ² /г	№	a_{∞} , г/г	b , (мм рт. ст.) ⁻¹	a , г/г	$s_{уд.}$, м ² /г
1	0,1340	0,0155	0,0746	203	13	0,1951	0,0650	0,1702	265
2	0,1380	0,0198	0,0857	207	14	0,2002	0,0693	0,1764	270
3	0,1427	0,0240	0,0957	212	15	0,2055	0,0734	0,1827	275
4	0,1472	0,0283	0,1047	216	16	0,2109	0,0774	0,1889	281
5	0,1530	0,0322	0,1134	222	17	0,2161	0,0816	0,1950	286
6	0,1584	0,0362	0,1215	228	18	0,2214	0,0858	0,2010	291
7	0,1632	0,0405	0,1290	233	19	0,2267	0,0899	0,2070	296
8	0,1687	0,0445	0,1365	239	20	0,2321	0,0937	0,2130	302
9	0,1737	0,0488	0,1434	244	21	0,2374	0,0979	0,2189	307
10	0,1790	0,0529	0,1503	249	22	0,2426	0,1021	0,2247	312
11	0,1844	0,0570	0,1571	254	23	0,2480	0,1062	0,2306	317
12	0,1895	0,0612	0,1636	260	24	0,2532	0,1103	0,2364	322

Изотерма адсорбции Лэнгмюра для данной задачи имеет следующий вид:

$$a = a_{\infty} \frac{bP}{1 + bP}. \quad (12)$$

Общий вид графика, соответствующего этому уравнению, показан на рис. 2.

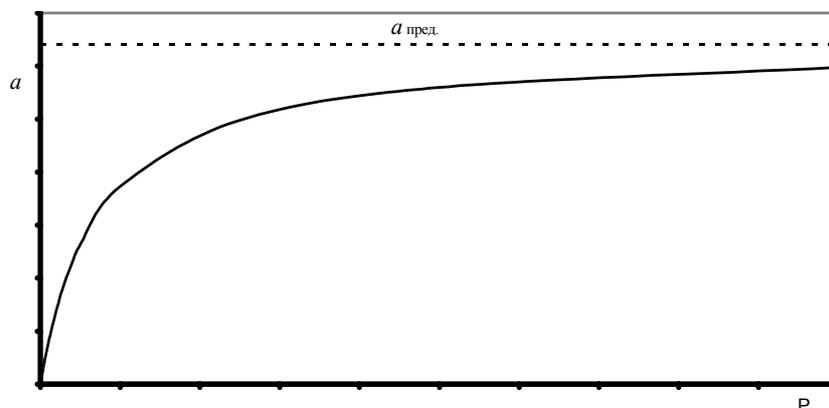


Рисунок 2 – Изотерма адсорбции Лэнгмюра в координатах $a - P$

Для расчета постоянных коэффициентов a_{∞} и b уравнения (12) необходимо преобразовать его в уравнение

$$1/a = 1/a_{\infty} + 1/(a_{\infty}b) \cdot 1/P. \quad (13)$$

Уравнение (13) соответствует прямой линии в координатах $1/a - 1/P$ (рис. 3), причем отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/a_{\infty}$, а из тангенса угла наклона $d(1/a)/d(1/P)$ и величины a_{∞} определяется коэффициент b . Для увеличения точности определения тангенса угла наклона линии на рис. 3 длину катетов следует измерять между крайними точками на этом рисунке.

Графический метод обеспечивает получение достаточно точных результатов, если график строится на листе миллиметровой бумаги формата А3.

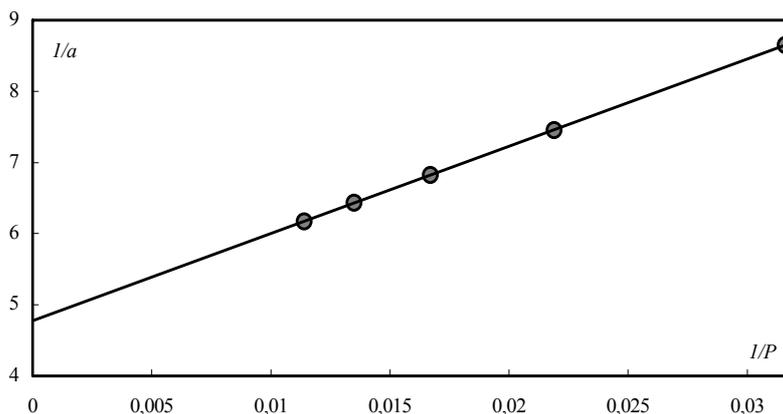


Рисунок 3 – Изотерма адсорбции Лэнгмюра в обратных координатах

При обработке экспериментальных результатов в лабораторном практикуме на ЭВМ используется более точный способ определения этих коэффициентов – метод наименьших квадратов.

Найденное значение $a_{\text{пред}}$ (a_{∞} , моль/г) позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента $s_{\text{уд}}$ (поверхность, приходящуюся на 1 г адсорбента), если известна площадь s_1 , занимаемая в адсорбционном слое одной молекулой (посадочная площадка молекул адсорбата):

$$s_{\text{уд}} = a_{\infty} s_1 N_A, \quad (14)$$

где N_A – число Авогадро.

Для того, чтобы, исходя из принципов смещения равновесия, рассмотреть влияние различных факторов на величину адсорбции, запишем процесс адсорбции в форме химической реакции:



В уравнении (15) $[SA]$ – как бы поверхностное химическое соединение, образованное молекулами адсорбата (A) с твердой поверхностью $[S]$; назовем его адсорбционным комплексом. Концентрацию этого комплекса на поверхности будем считать равной степени заполнения поверхности Θ (степени адсорбции a/a_{∞}). Эта безразмерная величина показывает долю поверхности, занятой адсорбционным комплексом, и по своему смыслу аналогична молярной доле вещества в газе или растворе. Тогда величина $1 - \Theta$ показывает долю свободной поверхности.

Реакция образования поверхностного комплекса (адсорбция) должна быть экзотермической, тогда обратный процесс десорбции будет эндотермическим. При повышении температуры, в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие химической реакции смещается в сторону эндотермического процесса. Поэтому при нагревании величина адсорбции должна уменьшаться, а при охлаждении, наоборот, возрастать. Поэтому на рис.2 при повышении температуры линия пойдет ниже, а при понижении температуры – выше кривой на этом графике.

Ниже показан общий вид изобары ($P = \text{const}$, рис.4) и изостеры ($a = \text{const}$, рис.5) адсорбции.

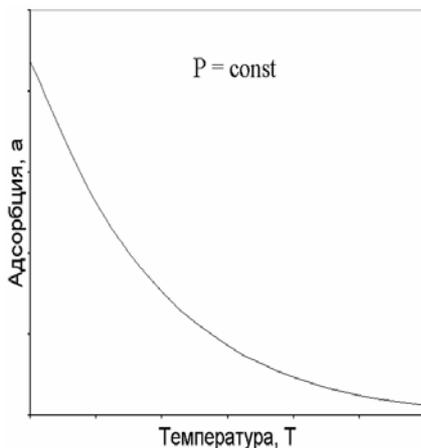


Рисунок 4 – Изобара адсорбции

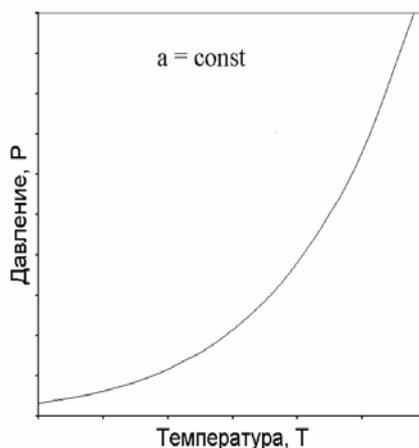


Рисунок 5 – Изостера адсорбции

Почему на рис. 4 при увеличении температуры ($P = \text{const}$) адсорбция уменьшается, а на рис. 5 ($a = \text{const}$) давление P круто возрастает? Из уравнения процесса адсорбции (15) следует, что при $P = \text{const}$ смещение этого равновесия влево, т.е. в сторону десорбции, может осуществляться только за счет уменьшения Θ (уменьшения адсорбции на рис. 4). Аналогично при $a = \text{const}$ ($\Theta = \text{const}$) это смещение влево может реализоваться только за счет увеличения давления адсорбата. В этом случае процесс десорбции по форме вполне аналогичен, скажем, химической реакции термического разложения карбоната кальция с образованием оксида и газообразного CO_2 , когда давление образующегося газа увеличивается экспоненциально.

На рис. 6 показан общий вид кинетических кривых $a - t$ (время) в процессе установления адсорбционного равновесия при двух разных температурах ($T_1 < T_2$) и при постоянном давлении адсорбата P . В соответствии с законами смещения равновесия, равновесная величина $a_{\infty 2}$ (правая часть рисунка, обозначено $a_{\text{пред}2}$) будет меньше, чем $a_{\infty 1}$ (обозначено $a_{\text{пред}1}$). В то же время при повышении температуры увеличивается скорость процесса адсорбции (da/dt) и кривая (2) на начальном участке идет выше и круче, чем кривая (1). Поэтому эти две кривые пересекаются в некоторой точке t_x .

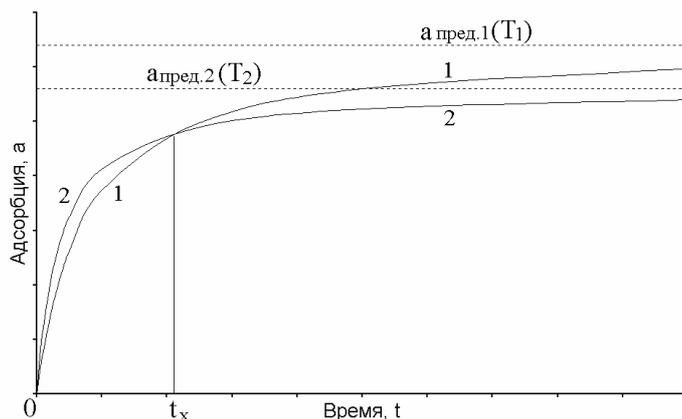


Рисунок 6 – Кинетические кривые адсорбции, $T_2 > T_1$.

Правее этой точки преобладает влияние факторов равновесия адсорбции, левее – преобладает влияние кинетических факторов. Исследования подобных кинетических кривых очень важны с точки зрения оптимизации технологических процессов и достижения максимального извлечения целевого компонента из потока газа, проходящего через слой адсорбента.

6 Свойства дисперсных систем, двойной электрический слой, коагуляция зольей

Задача 15

Какова удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и молярная масса частиц золя (плотность вещества равна ρ $\text{г}/\text{см}^3$), состоящего из шариков диаметром d (нм)? Чему равна молярная концентрация этого золя с плотностью $\rho_1 = 1,1$ $\text{г}/\text{см}^3$ и массовой концентрацией ω (%)?

Таблица 13 – Условия задачи 15

№	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	d , нм	ω , %	№	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	d , нм	ω , %
1	1,020	210	1,2	31	1,080	510	4,2
2	1,022	220	1,3	32	1,082	520	4,3
3	1,024	230	1,4	33	1,084	530	4,4
4	1,026	240	1,5	34	1,086	540	4,5
5	1,028	250	1,6	35	1,088	550	4,6
6	1,030	260	1,7	36	1,090	560	4,7
7	1,032	270	1,8	37	1,092	570	4,8
8	1,034	280	1,9	38	1,094	580	4,9
9	1,036	290	2,0	39	1,096	590	5,0
10	1,038	300	2,1	40	1,098	600	5,1
11	1,040	310	2,2	41	1,100	610	5,2
12	1,042	320	2,3	42	1,102	620	5,3
13	1,044	330	2,4	43	1,104	630	5,4
14	1,046	340	2,5	44	1,106	640	5,5
15	1,048	350	2,6	45	1,108	650	5,6
16	1,050	360	2,7	46	1,110	660	5,7
17	1,052	370	2,8	47	1,112	670	5,8
18	1,054	380	2,9	48	1,114	680	5,9
19	1,056	390	3,0	49	1,116	690	6,0
20	1,058	400	3,1	50	1,118	700	6,1
21	1,060	410	3,2	51	1,120	710	6,2
22	1,062	420	3,3	52	1,122	720	6,3
23	1,064	430	3,4	53	1,124	730	6,4
24	1,066	440	3,5	54	1,126	740	6,5
25	1,068	450	3,6	55	1,128	750	6,6
26	1,070	460	3,7	56	1,130	760	6,7
27	1,072	470	3,8	57	1,132	770	6,8
28	1,074	480	3,9	58	1,134	780	6,9
29	1,076	490	4,0	59	1,136	790	7,0
30	1,078	500	4,1	60	1,138	800	7,1

Таблица 14 – Ответы к задаче 15

№	$s_{уд}, м^2/г$	М	С, моль/л	№	$s_{уд}, м^2/г$	М	С, моль/л
1	28,0	$2,98 \cdot 10^9$	$4,43 \cdot 10^{-9}$	13	17,4	$1,18 \cdot 10^{10}$	$2,23 \cdot 10^{-9}$
2	26,7	$3,43 \cdot 10^9$	$4,17 \cdot 10^{-9}$	14	16,9	$1,30 \cdot 10^{10}$	$2,12 \cdot 10^{-9}$
3	25,5	$3,93 \cdot 10^9$	$3,92 \cdot 10^{-9}$	15	16,4	$1,42 \cdot 10^{10}$	$2,02 \cdot 10^{-9}$
4	24,4	$4,47 \cdot 10^9$	$3,69 \cdot 10^{-9}$	16	15,9	$1,54 \cdot 10^{10}$	$1,92 \cdot 10^{-9}$
5	23,3	$5,06 \cdot 10^9$	$3,48 \cdot 10^{-9}$	17	15,4	$1,68 \cdot 10^{10}$	$1,83 \cdot 10^{-9}$
6	22,4	$5,71 \cdot 10^9$	$3,28 \cdot 10^{-9}$	18	15,0	$1,82 \cdot 10^{10}$	$1,75 \cdot 10^{-9}$
7	21,5	$6,40 \cdot 10^9$	$3,09 \cdot 10^{-9}$	19	14,6	$1,97 \cdot 10^{10}$	$1,67 \cdot 10^{-9}$
8	20,7	$7,16 \cdot 10^9$	$2,92 \cdot 10^{-9}$	20	14,2	$2,13 \cdot 10^{10}$	$1,60 \cdot 10^{-9}$
9	20,0	$7,96 \cdot 10^9$	$2,76 \cdot 10^{-9}$	21	13,8	$2,30 \cdot 10^{10}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$
10	19,3	$8,83 \cdot 10^9$	$2,61 \cdot 10^{-9}$	22	13,5	$2,48 \cdot 10^{10}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$
11	18,6	$9,77 \cdot 10^9$	$2,48 \cdot 10^{-9}$	23	13,1	$2,67 \cdot 10^{10}$	$1,40 \cdot 10^{-9}$
12	18,0	$1,08 \cdot 10^{10}$	$2,35 \cdot 10^{-9}$	24	12,8	$2,86 \cdot 10^{10}$	$1,35 \cdot 10^{-9}$

Удельную поверхность, т.е. доступную для адсорбции поверхность, приходящуюся на 1 г адсорбента, можно рассчитать, исходя из размеров одной частицы. Масса одной сферической частицы с диаметром d (радиусом r) и плотностью ρ будет равна:

$$m = (4/3)\pi r^3 \rho, \text{ или } (1/6)\pi d^3 \rho,$$

её поверхность:

$$s = 4\pi r^2, \text{ или } \pi d^2.$$

Тогда

$$s_{уд} = (\pi d^2) / ((1/6)\pi d^3 \rho) = 6/(d\rho). \quad (16)$$

Решение для варианта 1.

По уравнению (16), удельная поверхность частиц будет равна:

$$s_{уд} = 6/(2,1 \cdot 10^{-7} \cdot 1,02 \cdot 10^6) = 28,0 \text{ м}^2/\text{г},$$

где $d = 2,1 \cdot 10^{-7}$ м, а $\rho = 1,02 \cdot 10^6$ г/м³.

Молярная масса есть, по определению, масса в граммах 1 моля молекул (частиц), т.е. она равна массе одной молекулы (частицы) в граммах, умноженной на число Авогадро N_A . Поэтому для нашего золь

$$\begin{aligned} M &= (1/6)\pi d^3 \rho N_A = \\ &= (1/6) \cdot \pi \cdot (2,1 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 1,02 \cdot 10^6 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,98 \cdot 10^9 \text{ (г/моль)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Молярная концентрация $C = n/V = m/MV$ находится как число молей n в 1 л раствора:

$$\begin{aligned} m &= 1000(\text{см}^3) \cdot \rho_1(\text{г/см}^3) \cdot (\omega/100) = 1000 \cdot 1,1 \cdot 0,012 = 13,2 \text{ (г)}; \\ n &= m/M = 13,2(\text{г}) / 2,98 \cdot 10^9 \text{ (г/моль)} = 4,43 \cdot 10^{-9} \text{ (моль)}; \\ C &= n/V = 4,43 \cdot 10^{-9} \text{ (моль)} / 1(\text{л}) = 4,43 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}. \end{aligned}$$

Задача 16

Изобразите схематически в координатах электрический потенциал – расстояние до твердой поверхности ($\psi - l$) строение двойного электрического слоя (ДЭС) мицеллы золя, полученного путём приливания к объёму V_1 мл электролита S_1 с концентрацией C_1 (моль/л) заданного объёма V_2 раствора $AgNO_3$ с концентрацией C_2 (моль/л).

Покажите на этой схеме точки, соответствующие потенциалам: ψ_0 (термодинамический потенциал), ψ_1 (потенциал плотной части ДЭС) и ζ (электрокинетический потенциал). Поясните физический смысл этих потенциалов. Какие факторы влияют на величину этих потенциалов? Покажите на схеме, как будут изменяться эти потенциалы при увеличении или уменьшении концентрации индифферентного электролита в этом растворе.

Для коагуляции V_3 мл этого золя требуется V_4 мл раствора электролита S_2 с концентрацией C_4 (моль экв/л). Рассчитайте порог коагуляции для электролита в целом $C(\text{п.к.})_1$ и для иона-коагулятора $C(\text{п.к.})_2$.

Таблица 15 – Условия задачи 16

№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	S_1	V_2 , мл	C_2 , моль/л	V_3 , мл	V_4 , мл	S_2	C_4 , моль экв/л
1	12	0,007	NaCl	13	0,008	9	0,45	$Mg(NO_3)_2$	0,004
2	13	0,008	$MgBr_2$	12	0,018	10	0,47	K_2SO_4	0,005
3	14	0,009	KI	15	0,010	11	0,49	$FeSO_4$	0,006
4	15	0,010	$CaCl_2$	14	0,020	12	0,51	$Cr(NO_3)_3$	0,007
5	16	0,011	NH_4Br	17	0,012	13	0,53	Na_2SO_4	0,008
6	17	0,012	BaI_2	16	0,022	14	0,55	$Al_2(SO_4)_3$	0,009
7	18	0,013	KCl	19	0,014	15	0,57	$Ca(NO_3)_2$	0,010
8	19	0,014	$BaCl_2$	18	0,024	16	0,59	$(NH_4)_2SO_4$	0,011
9	20	0,015	NaBr	21	0,016	17	0,61	$MgSO_4$	0,012
10	21	0,016	MgI_2	20	0,026	18	0,63	$Cr_2(SO_4)_3$	0,013
11	22	0,017	$CaBr_2$	23	0,018	19	0,65	$Ba(NO_3)_2$	0,014
12	23	0,018	NH_4I	22	0,028	20	0,67	Cs_2SO_4	0,015
13	24	0,019	$MgCl_2$	25	0,020	21	0,69	$CuSO_4$	0,016
14	25	0,020	NaI	24	0,030	22	0,71	$Fe_2(SO_4)_3$	0,017
15	26	0,021	$BaBr_2$	27	0,022	23	0,73	$Cu(NO_3)_2$	0,018
16	27	0,022	NH_4Cl	26	0,032	24	0,75	Rb_2SO_4	0,019
17	28	0,023	CaI_2	29	0,024	25	0,77	$Fe(NO_3)_3$	0,020
18	29	0,024	KBr	28	0,034	26	0,79	$CoSO_4$	0,021
19	30	0,025	NaCl	31	0,026	27	0,81	Li_2SO_4	0,022
20	31	0,026	$MgBr_2$	30	0,036	28	0,83	$Fe(NO_3)_2$	0,023

Продолжение таблицы 15

№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	S_1	V_2 , мл	C_2 , моль/л	V_3 , мл	V_4 , мл	S_2	C_4 , моль экв/л
21	32	0,027	KI	33	0,028	29	0,85	NiSO ₄	0,024
22	33	0,028	CaCl ₂	32	0,038	30	0,87	Mg(NO ₃) ₂	0,025
23	34	0,029	NH ₄ Br	35	0,030	31	0,89	K ₂ SO ₄	0,026
24	35	0,030	BaI ₂	34	0,040	32	0,91	FeSO ₄	0,027
25	36	0,031	KCl	37	0,032	33	0,93	Cr(NO ₃) ₃	0,028
26	37	0,032	BaCl ₂	36	0,042	34	0,95	Na ₂ SO ₄	0,029
27	38	0,033	NaBr	39	0,034	35	0,97	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,030
28	39	0,034	MgI ₂	38	0,044	36	0,99	Ca(NO ₃) ₂	0,031
29	40	0,035	CaBr ₂	41	0,036	37	1,01	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,032
30	41	0,036	NH ₄ I	40	0,046	38	1,03	MgSO ₄	0,033
31	12	0,037	MgCl ₂	13	0,038	39	1,05	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,034
32	13	0,038	NaI	12	0,048	40	1,07	Ba(NO ₃) ₂	0,035
33	14	0,039	BaBr ₂	15	0,040	41	1,09	Cs ₂ SO ₄	0,036
34	15	0,040	NH ₄ Cl	14	0,050	42	1,11	CuSO ₄	0,037
35	16	0,041	CaI ₂	17	0,042	43	1,13	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,038
36	17	0,042	KBr	16	0,052	44	1,15	Cu(NO ₃) ₂	0,039
37	18	0,043	NaCl	19	0,044	45	1,17	Rb ₂ SO ₄	0,040
38	19	0,044	MgBr ₂	18	0,054	46	1,19	Fe(NO ₃) ₃	0,041
39	20	0,045	KI	21	0,046	47	1,21	CoSO ₄	0,042
40	21	0,046	CaCl ₂	20	0,056	48	1,23	Li ₂ SO ₄	0,043
41	22	0,047	NH ₄ Br	23	0,048	49	1,25	Fe(NO ₃) ₂	0,044
42	23	0,048	BaI ₂	22	0,058	50	1,27	NiSO ₄	0,045
43	24	0,049	KCl	25	0,050	51	1,29	Mg(NO ₃) ₂	0,046
44	25	0,050	BaCl ₂	24	0,060	52	1,31	K ₂ SO ₄	0,047
45	26	0,051	NaBr	27	0,052	53	1,33	FeSO ₄	0,048
46	27	0,052	MgI ₂	26	0,062	54	1,35	Cr(NO ₃) ₃	0,049
47	28	0,053	CaBr ₂	29	0,054	55	1,37	Na ₂ SO ₄	0,050
48	29	0,054	NH ₄ I	28	0,064	56	1,39	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,051
49	30	0,055	MgCl ₂	31	0,056	57	1,41	Ca(NO ₃) ₂	0,052
50	31	0,056	NaI	30	0,066	58	1,43	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,053
51	32	0,057	BaBr ₂	33	0,058	59	1,45	MgSO ₄	0,054
52	33	0,058	NH ₄ Cl	32	0,068	60	1,47	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,055
53	34	0,059	CaI ₂	35	0,060	61	1,49	Ba(NO ₃) ₂	0,056
54	35	0,060	KBr	34	0,070	62	1,51	Cs ₂ SO ₄	0,057
55	36	0,061	NaCl	37	0,062	63	1,53	CuSO ₄	0,058
56	37	0,062	MgBr ₂	36	0,072	64	1,55	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,059
57	38	0,063	KI	39	0,064	65	1,57	Cu(NO ₃) ₂	0,060

Продолжение таблицы 15

№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	S_1	V_2 , мл	C_2 , моль/л	V_3 , мл	V_4 , мл	S_2	C_4 , моль экв/л
58	39	0,064	CaCl ₂	38	0,074	66	1,59	Rb ₂ SO ₄	0,061
59	40	0,065	NH ₄ Br	41	0,066	67	1,61	Fe(NO ₃) ₃	0,062
60	41	0,066	BaI ₂	40	0,076	68	1,63	CoSO ₄	0,063

Таблица 16 – Ответы к задаче 16

№	Избыток	$C(\text{п.к.})_1$, ммоль/л	$C(\text{п.к.})_2$, ммоль/л	№	Избыток	$C(\text{п.к.})_1$, ммоль/л	$C(\text{п.к.})_2$, ммоль/л
1	Ag ⁺	0,095	0,190	13	X ⁻	0,254	0,254
2	Ag ⁺	0,112	0,112	14	Ag ⁺	0,089	0,266
3	Ag ⁺	0,128	0,128	15	X ⁻	0,277	0,277
4	X ⁻	0,095	0,095	16	Ag ⁺	0,288	0,288
5	Ag ⁺	0,157	0,157	17	X ⁻	0,199	0,199
6	X ⁻	0,057	0,113	18	Ag ⁺	0,310	0,310
7	Ag ⁺	0,183	0,366	19	Ag ⁺	0,320	0,320
8	X ⁻	0,196	0,391	20	X ⁻	0,331	0,331
9	Ag ⁺	0,208	0,208	21	Ag ⁺	0,342	0,342
10	X ⁻	0,073	0,147	22	X ⁻	0,352	0,352
11	X ⁻	0,232	0,232	23	Ag ⁺	0,363	0,363
12	Ag ⁺	0,243	0,243	24	X ⁻	0,373	0,373

Приведем необходимые для решения этой задачи краткие сведения об образовании двойного электрического слоя (ДЭС) на твердой поверхности.

При сливании растворов AgNO₃ и какого-либо электролита, содержащего ионы Cl⁻, CrO₄²⁻ и т.д., в растворе образуются мелкие кристаллики соответствующей мало растворимой соли серебра. В зависимости от условий их образования эти кристаллики могут иметь размеры, относящиеся к области коллоидных систем (10⁻⁵ – 10⁻⁷ см, т.е. 1 – 100 нм). В этом случае осадок мало растворимого соединения не образуется, а получается коллоидный раствор (золь), который проходит через обычные фильтры, применяемые, например, в аналитической химии.

Для простейшего примера будем иметь:

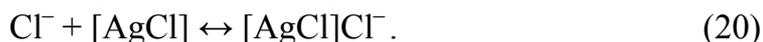


или, в ионно-молекулярной форме, получаем:



В растворе всегда будет хотя бы очень небольшой избыток одного из ионов – Ag⁺ или Cl⁻. Пусть, для конкретности, это будут ионы Cl⁻. Эти избыточные ионы, подвывая под действием теплового движения к поверхности кристалла, будут электростатически взаимодействовать с ионами Ag⁺ на поверхности. Это электростатическое взаимодействие для данной пары ионов будет дополнено

специфическим, химическим взаимодействием между Ag^+ и Cl^- , которые образуют достаточно прочную кристаллическую решетку. Это химическое взаимодействие резко возрастает при сближении ионов, т.е. при их дегидратации. Поэтому под действием этого сильного химического взаимодействия будет происходить частичная дегидратация иона Cl^- у поверхности и соответствующего иона Ag^+ на поверхности. В итоге между этими ионами образуется такая же прочная химическая связь, как и между ионами, входящими в состав кристалла. Это означает, что на поверхности кристалла появляется некоторый избыток, сверхстехиометрическое количество ионов Cl^- , и эта поверхность приобретает отрицательный заряд:



Таким образом, на поверхности кристалла AgCl возникает электрический потенциал по отношению к глубине раствора, где нет избытка каких-либо ионов. Этот потенциал называется термодинамическим и обозначается ψ_0 . Это название электрического потенциала поверхности подчеркивает наличие химического, т.е. термодинамического равновесия между поверхностью кристалла и ионами Cl^- в глубине раствора.

В соответствии с этим ионы Cl^- называются потенциалопределяющими ионами (ПОИ). Очевидно, что потенциалопределяющими ионами могут быть и ионы Ag^+ , или другие ионы, образующие мало растворимые соединения с ионами решетки (правило Фаянса-Панета).

На рис. 7а приведена схема строения ДЭС для случая $\psi_0 < 0$. Здесь d – толщина плотной части ДЭС, на этом расстоянии располагаются центры гидратированных противоионов адсорбционного слоя; ψ_1 (пси-прим потенциал) – потенциал плотной части ДЭС. Однако под действием теплового броуновского движения часть противоионов располагается на некотором удалении от поверхности, образуя диффузный слой противоионов, или так называемую диффузную часть ДЭС. Толщина диффузной части ДЭС сильно зависит от концентрации индифферентных электролитов. Кривые 1, 2 и 3 на рисунке 7а,б относятся к растворам со всё увеличивающейся концентрацией индифферентного электролита. При этом, естественно, возрастает и концентрация противоионов в плотной части ДЭС. Поэтому ψ_1 -потенциал последовательно уменьшается, а диффузная часть ДЭС «сжимается», его толщина уменьшается. При достаточно высокой концентрации электролита получаем линию 3, когда диффузная часть практически отсутствует и $\psi_1 = 0$.

На этом же рисунке волнистой линией показана граница скольжения, по которой происходит перемещение твердой поверхности и раствора друг относительно друга в случае движения одной из фаз. Разумеется, никакой резкой границы в реальности нет. Вблизи поверхности наблюдается как бы постепенное увеличение вязкости раствора от характерной для глубины раствора до очень большой – у самой поверхности. Во всяком случае, при не слишком высоких скоростях перемещения фаз,

можно считать, что плотная часть ДЭС перемещается вместе с твердой фазой, а граница скольжения находится где-то внутри диффузного слоя.

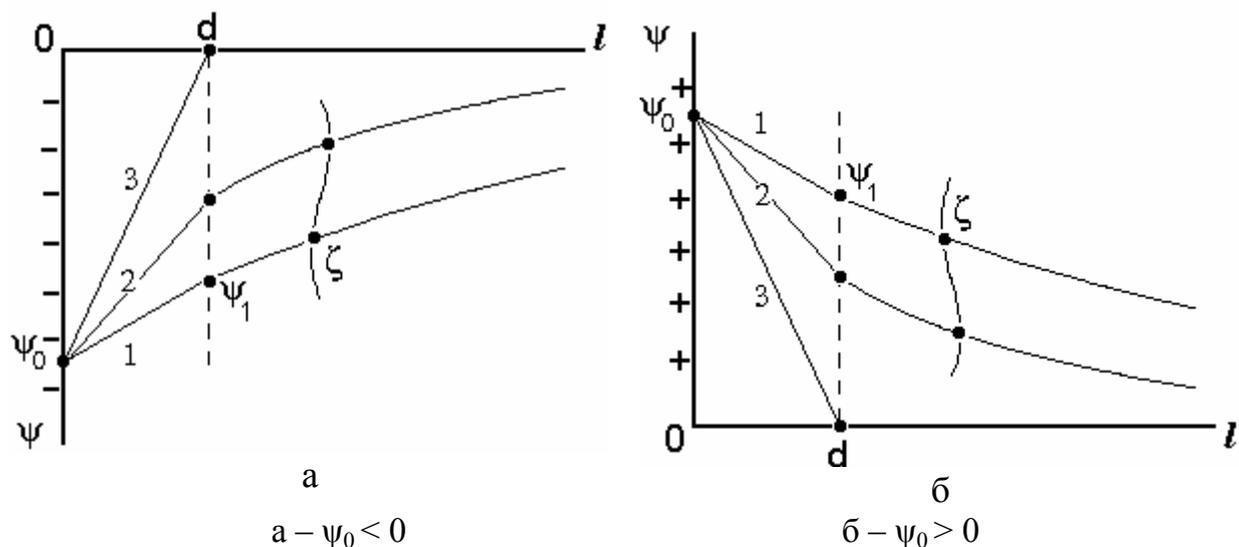


Рисунок 7 – Схема строения двойного электрического слоя (ДЭС)

Потенциал границы скольжения обозначается буквой ζ (дзета) и называется электрокинетическим потенциалом. Его величина является мерой интенсивности электрокинетических явлений (электрофорез, электроосмос), которые наблюдаются в дисперсной системе при наложении внешнего электрического поля.

Итак, поверхность кристалликов AgCl , образовавшихся в растворе по реакции (19), оказалась заряженной отрицательно, и вблизи этой поверхности образовался двойной электрический слой (рис. 7а). Первоначальные размеры этих кристалликов в случае достаточно разбавленных растворов очень малы и соответствуют характерным для коллоидных систем. Они находятся в непрерывном хаотическом тепловом (броуновском) движении, постоянно сталкиваются друг с другом. Возможность образования более крупных частиц в результате столкновений определяется величиной потенциального барьера, который этим частицам необходимо преодолеть для того, чтобы расстояние между их поверхностями уменьшилось до величин, при которых начинают проявляться сильные химические взаимодействия.

На высоту этого потенциального барьера оказывают влияние два основных фактора:

1) адсорбционно-сольватный включает в себя гидратацию поверхности и адсорбцию молекул, обладающих еще более высокой прочностью связи с поверхностью, чем молекулы воды (ПАВ, белковые молекулы и т.д.);

2) электрический фактор определяется взаимным отталкиванием коллоидных частиц, поверхность которых заряжена одноименно. Обычно считают, что эта энергия отталкивания коллоидных частиц определяется величиной ψ_1 потенциала. Если он велик, то слипание частиц не происходит, коллоидный раствор сохраняет свою

агрегативную устойчивость и, вследствие этого, свою седиментационную устойчивость, т.е. коагуляция золя не наблюдается.

Можно для простоты принять, что существует некоторая граничная величина ψ_1 потенциала (горизонтальные пунктирные линии на рисунке 8), меньше которой столкновения частиц уже могут привести к их слипанию. При этом коллоидная система теряет свою агрегативную устойчивость, и происходит седиментация образовавшихся более крупных частиц, т.е. коллоидная система разрушается.

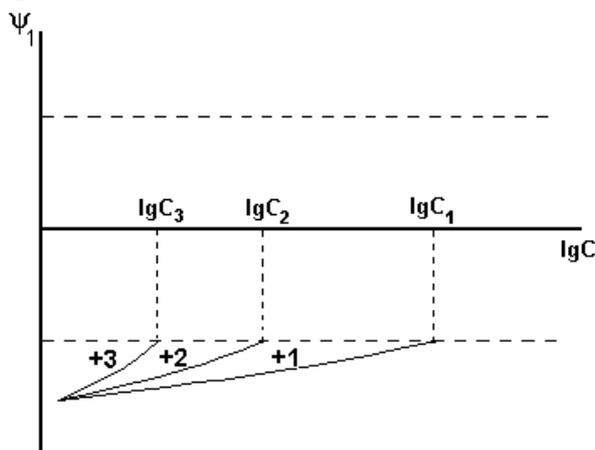


Рисунок 8 – Зависимость $\psi_1 (<0)$ потенциала от концентрации индифферентного электролита – влияние заряда противоионов (+1, +2, +3) на порог коагуляции (C_1, C_2, C_3)

Для любого электролита существует такая минимальная концентрация, при достижении которой коллоидный раствор претерпевает сравнительно быструю коагуляцию (порог коагуляции, ммоль/л). Поскольку влияние индифферентного электролита на ψ_1 потенциал сильно зависит от величины заряда противоионов, порог коагуляции также будет определяться, в первую очередь, этой величиной (рис. 8). В соответствии с правилом Шульце-Гарди, для противоионов с отношением зарядов 3:2:1 отношение величин порога коагуляции составляет приблизительно 1:20:500.

В образовавшемся при коагуляции золя осадке исходные кристаллики AgCl в первое время отделены друг от друга тонкой гидратной оболочкой и лишь с течением времени (быстрее – при нагревании) происходит их постепенное срастание (старение осадка). Поэтому при устранении фактора, вызвавшего коагуляцию, т.е. при промывании осадка чистой водой, ДЭС может снова расширяться, а ψ_1 потенциал увеличиться. Тогда может произойти пептизация осадка, т.е. процесс, обратный коагуляции. Образовавшийся коллоидный раствор пройдет через фильтр, и часть вещества будет потеряна. Поэтому в аналитической химии осадки никогда не промывают чистой водой, а только разбавленными растворами каких-либо электролитов, не мешающих анализу (это могут быть, например, HCl , NH_4Cl , NH_4NO_3 и т.д.).

Решение для варианта 6.

Прежде всего, определяем заряд поверхности частиц золя $[AgI]$. Для этого необходимо написать реакцию его образования и определить, какой ПОИ находится в избытке:



Находим количество ионов Ag^+ и I^- во взятых растворах; напомним, что C (моль/л) = C (ммоль/мл):

$$n(Ag^+) = C_2 \cdot V_2 = 0,022 \text{ (ммоль/мл)} \cdot 16 \text{ (мл)} = 0,352 \text{ (ммоль)},$$

$$n(I^-) = 2 C_1 \cdot V_1 = 2 \cdot 0,012 \text{ (ммоль/мл)} \cdot 17 \text{ (мл)} = 0,408 \text{ (ммоль)}.$$

В последнем уравнении коэффициент 2 появился в связи с тем, что при диссоциации BaI_2 получается 2 иона I^- .

Таким образом, в избытке находятся ионы I^- , и заряд частиц золя будет отрицательным, а противоионами будут катионы Ba^{2+} (рис. 7-а).

Теперь определяем порог коагуляции. Количество добавленного электролита равно $C_4 \cdot V_4 = 0,009 \cdot 0,55 = 0,00495$ (ммоль экв). В одном моле $Al_2(SO_4)_3$ содержится 6 моль эквивалентов (фактор эквивалентности равен 1/6), поэтому количество добавленного электролита равно $0,00495/6 = 0,000825$ (ммоль). Делим эту величину на общий объем $V_3 + V_4 = 14,55$ мл, в итоге получаем:

$$C(\text{п.к.})_1 = 0,000825 \text{ (ммоль)} \cdot 1000 \text{ (мл/л)} / 14,55 \text{ (мл)} = 0,0567 \text{ (ммоль/л)}.$$

В качестве иона-коагулятора выступает противоион Al^{3+} , его молярная концентрация вдвое больше, чем $Al_2(SO_4)_3$, поэтому $C(\text{п.к.})_2 = 0,113$ ммоль/л.

Содержание

Введение.....	3
4 Кинетика химических реакций (задачи 9, 10).....	5
5 Поверхностные явления, адсорбция (задачи 11 – 14).....	12
6 Свойства дисперсных систем, двойной электрический слой, коагуляция золь (задачи 15, 16).....	27

Учебное издание

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Методические указания и контрольные задания
Часть 2

Составители:

Поляченко Олег Георгиевич

Дудкина Елена Николаевна

Поляченко Лидия Дмитриевна

Редактор *А.А. Щербакова*

Технический редактор *Т. В. Багуцкая*

Подписано в печать 13.05.2011. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Ризография.
Усл. печ. л. 2,09. Уч.-изд. л. 2,25.
Тираж 263 экз. Заказ 74.

Учреждение образования

«Могилевский государственный университет продовольствия».

ЛИ № 02330/013913 от 08.02.2007.

Пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев.

Отпечатано в учреждении образования
«Могилевский государственный университет продовольствия».
Пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев.